

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-512819

(43) 公表日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/38

B 3 2 B 27/38

5/18

5/18

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

// B 0 5 D 1/36

B 0 5 D 1/36

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平8-515746
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月15日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月9日
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 5 / 0 4 4 9 6
 (87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 5 2 0 3
 (87) 国際公開日 平成8年(1996)5月23日
 (31) 優先権主張番号 P 4 4 4 0 8 6 0 . 9
 (32) 優先日 1994年11月15日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31) 優先権主張番号 1 9 5 4 2 2 7 4 . 0
 (32) 優先日 1995年11月13日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 デーエルヴェー アクティーンゲゼルシャ
フト
ドイツ, デエー-74321 ビーティークハ
イム-ピッシーゲン, シュトゥットガル
ー シュトラーセ 75
 (72) 発明者 エディンガー, ザビネ
ドイツ, デエー-74348 ラオッフエン,
トロリンガー ヴェク 18
 (72) 発明者 シュルツ, デイトマー
ドイツ, デエー-74189 ヴァインスベル
ク, ヴァイダハシュトラーセ 23
 (74) 代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

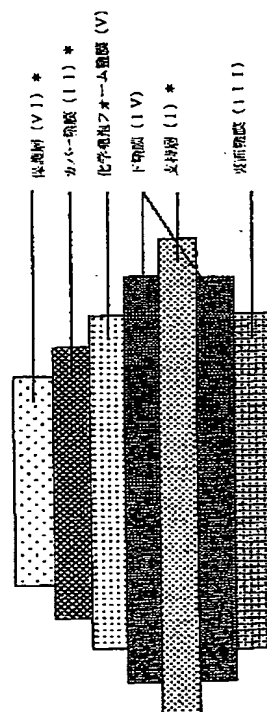
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再生可能な材料からなる平面構造物

(57) 【要約】

本発明により、少なくとも1枚の支持層 (I) ; 少なくとも1枚の透明なカバー塗膜 (II) ; 必要に応じて支持層 (I) の下に設けた、化学的または機械的に発泡させたフォーム層からなる裏面塗膜 (III) ; 必要に応じて支持層 (I) とカバー塗膜 (II) との間に、又は支持層 (I) と裏面塗膜 (III) との間に設けたコンパクト塗膜又は下塗膜 (IV) からなる平面構造物が開示される。

(II) , (III) , (IV) の層に使用する塗料は次の成分の組み合わせから製造される。(a) $C_8 \sim C_{22}$ の不飽和脂肪酸と炭素原子2~6個を有する多価の脂肪族アルコールからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル ; (b) ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α , β の位置に二重結合を有するサブエステル ; (c) 疎水性付与剤 ; (d) 必要に応じて充填剤、顔料、発泡剤および助剤からなる群から選択されるその他の添加剤。成分 (a) と成分 (b) は0.6 : 1 ~ 1 : 1.4の重量比



* 本発明の発明例により必要とされる層

14

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1枚の支持層（I）；少なくとも1枚の透明なカバー塗膜（II）；必要に応じて支持層（I）の下に設けた、化学的または機械的に発泡させたフォーム層からなる裏面塗膜（III）；必要に応じて支持層（I）とカバー塗膜（II）との間に、又は支持層（I）と裏面塗膜（III）との間に設けたコンパクト塗膜又は下塗膜（IV）からなり、上記塗膜（II）、（III）、（IV）は次の成分の組み合わせ：

（a） $C_8 \sim C_{22}$ の不飽和脂肪酸と炭素原子2～6個を有する多価の脂肪族アルコールからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

（b）ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α 、 β の位置に二重結合を有するサブエステル；

（c）必要に応じて疎水性付与剤；

（d）必要に応じて充填剤、顔料、発泡剤および助剤からなる群から選択されるその他の添加剤

から製造される平面構造物であって、成分（a）と成分（b）を0.6：1～1：1.4の重量比で使用する平面構造物。

2. 化学的エンボス加工に供される化学発泡フォーム塗膜（V）を上記カバー塗膜（II）の下に形成することを特徴とする請求項1に記載の平面構造物。

3. ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタンおよびその混合物からなる群から選択される重合体又は共重合体からなる不飽和硬化性ラッカーシステムからなる保護層（VI）をカバー塗膜（II）の上に形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の平面構造物。

4. 成分（b）におけるポリカルボン酸類は炭素原子を2～10個有することを特徴とする請求項1に記載の平面構造物。

5. ポリカルボン酸はジカルボン酸であることを特徴とする請求項4に記載の平面構造物。

6. ジカルボン酸はイタコン酸、マレイン酸、フマル酸、その無水物及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の平面構造物。

7. カバー塗膜(II)の塗料はエポキシ化油と半エステルとの混合物に対して疎水性付与剤を12～34重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

8. カバー塗膜の塗料における充填剤含有率は2重量%以下であることを特徴とする請求項1～7に記載の平面構造物。

9. コンパクト塗膜又は下塗膜(IV)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を20～50重量%、好ましくは40重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

10. 化学発泡フォーム層(V)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を60～100重量%、好ましくは80重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

11. 機械発泡層の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を10重量%以下含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

12. 各塗料は、アクリレート類、ポリメタクリル酸メチル類、アマニ油、硬化促進剤、発泡剤および分解開始剤からなる群から選択される他の加工助剤を15重量%以下含有することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の平面構造物。

13. 化学発泡フォーム層(V)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して発泡剤を15重量%以下含有することを特徴とする請求項1～6, 10, 12のいずれかに記載の平面構造物。

14. カバー塗膜の塗料はエポキシ化油と半エステルに対してドライヤーを金属含有量で0.2～0.01%、特には0.1%含有することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の平面構造物。

15. Al, Li, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, CeおよびC

○の化合物を単体として又は配合物として含有することを特徴とする請求項14に記載の平面構造物。

16. 白亜、硫酸バリウム、ケイ酸、カオリン、タルクからなる群から選択される無機充填剤、又はのこ屑、コルク屑、ガラス繊維、紡織フィラメント、植物繊維を各塗料に含有させたこと、又は充填剤として加工により各塗料に含有させたことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の平面構造物。

17. 疎水性付与剤としてポリエチレンワックス、Fischer-Tropsch 硬質パラフィン、動物蠟、植物蠟又は鉱蠟を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の平面構造物。

18. 床仕上げ材又はタイルであることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の平面構造物。

【発明の詳細な説明】**再生可能な材料からなる平面構造物**

本発明は、各請求項に記載の主題に関する。特に、再生可能な材料からなる床仕上げ材やタイルなどの多層平面構造物に関する。本発明の平面構造物は、支持層（I）と、磨耗層などの少なくとも 1 枚の透明なカバー塗膜を有する。更に、裏面塗膜、また必要に応じて支持層とカバー塗膜との間に、または支持層と裏面塗膜との間に、コンパクト塗膜または下塗膜を形成することができる。また、必要に応じて化学発泡層をカバー塗膜の下に形成することもできる。この化学発泡層に対しては化学的エンボス加工を行うことができる。

従って、本発明は特に、再生可能な材料を基材とし、軟化剤を含有しない床仕上げ材であって、必要であれば、化学的エンボス加工を行っても良い化学的に又は機械的に発泡させたフォーム層を有する床仕上げ材に関する。

その多様な装飾可能性、耐磨耗特性、低価格、容易な取扱いなどの利点から、PVC プラスチック系床仕上げ材が広い範囲で使用されている。

クッションビニル（CV）系床仕上げ材は PVC プラスチゾルを材料とし、支持体としての剥離紙又は支持層に対して塗布した後、ゲル化処理を行うことにより製造される。このプラスチゾルは、PVC 粒子、軟化剤、安定剤の他に、通常の助剤および充填剤からなり、これらはゲル化加熱炉の中では焼結してマトリックスを形成する。

また、化学発泡剤の添加により、層を加熱発泡させることもできるが、この場合、所定部分に抑制剤を添加すれば、付加構造が成形できる。

もちろん、一般に知られ、また後記の実施例で説明するように、この床仕上げ材には、機械発泡フォームを使用することもできる。

また、異なる組成を有する複数の層を塗布することにより、極めて広い範囲で特性を調整することもできる。

PVC はその優れた経済性および特性を考慮すれば理想の材料といえるが、揮発性軟化剤および溶剤（VOC）やハロゲン含有化合物を使用しないことやリサイクル性などが要求されてきた環境保護の観点から、PVC および軟化剤を含有

しない床仕上げ材を開発する必要がある。

技術的および経済的理由で、現存の製造装置を使用し続けられることも大きな意味がある。

また、模様つけの可能性があり、その1枚または2枚以上がフォーム層である複数の層からなる床仕上げ材が要求されている。

しかし、従来のシステムには、この要求に十分に対応できるものはない。

架橋ポリエチレン（PE）フォームの製造方法として、押し出し機およびシート押し出しダイを使用してポリエチレンとアゾジカルボンアミドとジクメンペルオキシドを押し出し、フィルム状又はシート状に成形する、フルカワ法と呼ばれる方法が知られている。この方法では、ポリエチレンが液状となるが、架橋剤と発泡剤は分解しないような温度下で押し出しを行う必要がある。

その後、発泡炉を用いてポリエチレンを発泡させるとともに、架橋させる。

しかし、この方法は、経済性が良い床仕上げ材の製造方法ではない。

また、EVAとPEの混合物又はEVA単体に対して、100℃以下の温度下で充填剤、活性化剤、発泡剤、また必要に応じて架橋剤を配合することも知られている。この混合物を粉碎し、成形型に装入した後、発泡剤の分解温度まで加熱することにより、複雑な形を有し、また加熱発泡した部品が得られる。

しかし残念なことに、この方法は寸法の小さい部品にのみ適用できる。

また、軟化剤を含有しないポリウレタンフォームを製造する方法として、空気を圧縮導入して成分を機械的に発泡させる方法も知られている。しかし、発泡を制御できない結果、構造物を成形することができないという問題がある。

ドイツ特許公報第3903669A1には、PVC-CV系床仕上げ材と同様な製造方法で、ポリアクリル酸メチル、軟化剤、通常の充填剤および添加剤からなる床仕上げ材を製造する方法が開示されている。しかし、この方法も床仕上げ材中に含有する軟化剤の割合が高いなどの問題がある。。

従来から知られている再生可能な材料を基材とする床仕上げ材として、リノリウムが挙げられる。部分的に複雑で、かつ手間がかかるリノリウムの製造方法は、Ullmanns Enzyklopaedie第12巻（1976年）第22頁以降、又はEncycl.

of Pol. Sci. and Tech. 第一巻（1964年）第403頁以降に記載されている。

その複雑な製造方法から、リノリウムの製造方法および熟成方法の短時間化が試みられてきた。

欧州特許公報第0174042号および第0228116号には、リノリウムを製造する通常システムに適した二成分系システムが開示されているが、このシステムは塗布工程には適していない。

技術的理由で、ドイツ特許公報第2241535A1号に開示されている化合物も、要求および希望の用途では使用できない。ここでは、クエン酸エステル類などの通常の脂肪族カルボン酸基を有する化合物が架橋剤として使用されるが、これらの化合物では、連運塗布システムにおける短時間加熱時間後では既に不粘着性であるという要求に対応できない。また、クエン酸エステル類、すなわちC₈～C₂₂の鎖を有する長鎖アルコールとクエン酸又はポリクエン酸とのモノアルキルエステルはその製造方法のため、製造費が高くなるという問題もある。

ドイツ特許公報第4135664A1号には、再生可能な材料を基材とし、繊維平面構造物や剥離紙を塗布するために使用される塗料が開示されている。この塗料は次の成分からなる。

(a) C₈～C₂₂の不飽和脂肪酸と炭素原子2～6個を有する多価の脂肪族アルコールとからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

(b) ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α 、 β の位置に二重結合を有するサブエステル；及び

(c) 疎水性付与剤

上記ドイツ特許公報第4135664A1号に記載の実施例では、成分(a)としてのエポキシ化アマニ油(18.1g)と、成分(b)としてのジプロピレングリコールと無水マレイン酸との半エステル(16g)が、0.8:1～1:1.2のモル比で使用される。

上記ドイツ特許公報第4135664A1号には、エポキシ化アマニ油と、無水マレイン酸とジプロピレングリコールとの半エステルその他に、上記二成分に対してカオリン20%およびステアレート類9%を含有する第一層；同じくエポキシ化アマニ油と無水マレイン酸とジプロピレングリコールとの半エステルその他に、上記二成分に対してカオリン23%およびステアレート類8%を含有し、またガラス繊維不織布に積層して圧延した第二層；およびカバー塗膜からなるモノを150℃～180℃で硬化した実施例が開示されている。しかし、その最外表面は極めて粗面で不透明であるという問題がある。また、記載の配合物はその中に発泡剤が含まれていなく、化学的にも機械的にも発泡させることができない。また、記載の裏面塗膜（実施例2）も高価な剥離紙を使用する複雑な製造方法を必要とし、しかもフォームを含有しないのでクッション作用がない。また、上記床仕上げ材はその表面の汚れにくさが十分でなく、またその硬化特性が劣っていることが認められている。

従って、本発明の目的は、上記問題を克服し、また必要に応じて模様付けのできる層を有する、再生可能な材料からなる優れた平面構造物を提供することにある。また、その少なくとも1枚の層の塗料が化学的または機械的発泡可能で、またその全体を簡単に製造できる多層床仕上げ材を提供することにある。

この目的は、請求項1に記載の平面構造物により達成される。

本発明の好ましい形態はその他の請求項に記載されている。

従って、本発明は、少なくとも1枚の支持層（I）；少なくとも1枚の透明なカバー塗膜（II）；必要に応じて支持層（I）の下に形成した、化学的または機械的に発泡させたフォーム層からなる裏面塗膜（III）；必要に応じて支持層（I）とカバー塗膜（II）との間に、又は支持層（I）と裏面塗膜（III）との間に設けたコンパクト塗膜又は下塗膜（IV）からなる。（II）、（III）、（IV）の層に使用する塗料は次の成分の組み合わせから製造することができる。

（a）C₈～C₂₂の不飽和脂肪酸と炭素原子2～6個を有する多価の脂肪族アルコールからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

(b) ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α 、 β の位置に二重結合を有するサブエステル；

(c) 疎水性付与剤

(d) 必要に応じて充填剤、顔料、発泡剤および助剤からなる群から選択されるその他の添加剤

なお、成分(a)と成分(b)は0.6 : 1 ~ 1 : 1.4の重量比で使用する。

すなわち、本発明により、PVCまたは軟化剤を使用せずに、CVと同様な床仕上げ材が得られる。また、驚くべきことに、硬化促進剤(ドライヤー)を使用することにより、平面構造物、すなわち床仕上げ材又はタイルの汚れにくさ及び機械的性質をさらに向上できることが見出された。

また、硬化促進剤(ドライヤー)として、セリウムとコバルトの組み合わせ、またはコバルトとリチウムとカルシウムの組み合わせ、またはマンガンとリチウムとカルシウムの組み合わせを使用すれば良い効果が得られること、すなわち混合物の硬化過程が加速されるとともに、優れた汚れにくさを発揮する本発明の床仕上げ材が得られることが見出された。

本発明の平面構造物、すなわち床仕上げ材又はタイルの製造方法は、上記成分(a)及び(b)を0.6 : 1 ~ 1 : 1.4、好ましくは0.6 : 1 ~ 1 : 1.2の重量比で混合し、これに充填剤、カバー塗膜の塗料については必要に応じて疎水性剤15重量%、化学発泡層の塗料については必要に応じて発泡剤、各フォーム塗料については気泡安定剤を混合し、加工してペーストを形成し、このペーストを公知のように加工して多層床仕上げ材を製造する。

ケイ酸を最高2%含有するカバー塗膜を除けば、本発明の平面構造物の塗膜に使用するペーストは大量の充填剤を含有することになる。すなわち、油と半エステルとの混合物に対して充填剤を30~75重量%、好ましくは40重量%~60重量%含有する。うちわけ、コンパクト塗膜には20~45重量%、好ましくは40重量%、化学的発泡フォームには60~100重量%、好ましくは80重

量%を使用するのに対して、機械的発泡フォーム塗料には少量、好ましくは10重量%未満、例えば1～10重量%、さらに好ましくは5重量%未満使用する。ここにいう重量率は、特に言及しない限り、エポキシ化油と半エステルとの合計量に基づいている。

その下に形成した層に対して印刷ができるように、カバー塗膜は透明なものにすれば良く、これにより、汚れにくさが極めて良く、かつ機械強度が高い印刷平面構造物が得られる。寄木張り模様の多層床仕上げ材、エナメル布、合成皮革、ガラス用保護層などがその適用例である。

従って、床仕上げ材は、添加剤、特に、白亜、硫酸バリウム、ケイ酸、カオリン、タルクからなる群から選択される無機充填剤を比較的に高い割合で含有し、また、混合物に含有させることができるのこ屑、コルク屑、ガラス粉、紡織フィラメントまたは植物繊維を比較的に高い割合で含有しても良いので、充填材含有量は床仕上げ材全体に対して70重量%以下とすることができるが、フォームを含有しない床仕上げ材の場合には、床仕上げ材全体に対して30～60重量%とすることが好ましく、化学発泡層を有する床仕上げ材の場合には40～60重量%とすることが好ましい。

化学発泡層に使用する塗料に関しては、発泡剤の含有量は、通常範囲で約15重量%以下とする。また、他の通常の助剤を約15重量%以下の割合で含有させても良い。

本発明の床仕上げ材は、好ましくは3、4または5層、すなわちコンパクト塗膜、必要に応じての化学発泡層、透明なカバー塗膜、支持層および化学発泡裏面塗膜からなるが、化学発泡フォームに代わって機械発泡フォームを使用することもできる。また、フォームの二種類両方を使用することもできる。化学発泡フォーム層をコンパクト塗膜とカバー塗膜との間に設ける場合、本発明の実施例として化学発泡フォーム層を化学的エンボス加工に供することもできる。このためには、コンパクト塗膜に発泡剤と分解開始剤からなるペーストを塗布するが、分解開始剤としては、ポリオール類、尿素、亜鉛系、鉛系またはカドミウム系化合物が挙げられ、特に酸化亜鉛が好ましい。これらは、発泡剤の分解温度を下げる作

用がある。次に、上記ペースト塗膜を発泡剤の分解温度より低い温度で架橋させる。その後の製造工程においてペースト塗膜に対してグラビア模様をつける。完成した床仕上げ材において濃く発色すべきインキには抑制剤を添加する。この抑制剤は分解開始剤の作用を緩和、または完全に無くし、これにより発泡剤が分解する温度が高くなる。抑制剤としての作用を有する物質としてベンゾトリアゾールの誘導体、無水トリメリト酸などが挙げられる。抑制剤の添加量を変えることにより、浮上がり高さを調整することができる。多層床仕上げ材はアルカリに対して弱いので、模様をつけたこの化学発泡フォーム層に対して保護層として重合体、共重合体または蠟からなる層を設ければ有利である。共重合体、すなわち不飽和硬化性ラッカー系システムからなる保護層が特に有利である。この不飽和硬化性ラッカー系システムとしては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタンまたはこれらの混合物が挙げられる。また、カルナバ蠟を使用することもできる。この保護層は、カバー塗膜と相溶性のある共重合体を用いて製造すれば良い。

上記のごとく、本発明の床仕上げ材は、相当のPVC系床仕上げ材と同様な製造方法で製造することができる。

特に、この製造方法は連続方法で、CVの製造方法と同様に、異なるペーストを連続的に用いて床仕上げ材の全体構造を形成していく。上記のようにこの方法では発泡工程、特に化学発泡工程を含んでも良く、また印刷可能な床仕上げ材が得られる。

成分(a)は不飽和天然脂又は油をエポキシ化したもので、成分(b)はポリカルボン酸、例えば二重結合を有するものと、鎖がエチレンオキシド基を2~10個有するポリエチレングリコールとのサブエステルで、遊離カルボン酸基を有する。本発明の別実施例において成分(b)としてポリカルボン酸とポリエーテルポリオールとのサブエステルを使用することができる。これらは、1分子中に遊離カルボン酸基を有し、また遊離カルボン酸基に対して α 、 β の位置に二重結合を有する。

好ましい成分(b)として、ポリカルボン酸類とポリテトラメチレングリコー

ルエーテル類とのサブエステル、又はポリカルボン酸類と鎖長が2～10のポリイソブチレングリコール類とのサブエステルが挙げられる。

成分(b)におけるポリカルボン酸類として、特にマレイン酸又は無水マレイン酸又はイタコン酸が挙げられる。

床仕上げ材の製造方法の一例として、各成分を混合してペーストを形成し、塗付装置を用いて適当の厚さでウェブに塗布し、必要に応じて発泡させた後、公知の方法で硬化させる方法が挙げられる。また、発泡剤を含有する層と発泡剤を含有しない層を一体にしてウェブを形成した後、同時に又は連続的に発泡させ、硬化させることもできる。

成分(b)の特に好ましい例として、ドイツのTh. Boehme KG社(Geretsried)製のサブエステルで、Ateval®VNRIの商標で市販され

ている2-ブテンジカルボン酸-オキソ-ビス(メチル-2,1-エタンジイル)エステルが挙げられる。

また、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリレート類を本発明の範囲において助剤として使用することができる。これらは、磨耗層、すなわちカバー塗膜としVラッカーとの密着性を向上させるために、磨耗層に含有させる。また、助剤としてアマニ油を1～10重量%でカバー塗膜に含有させることもできる。

本発明における発泡剤として、アゾジカルボン酸アミド類、またはスルホヒドラジド類を1～5%使用することができるが、特に発泡剤を3重量%使用することが好ましい。上述のように、発泡剤の分解温度を低下させるために、化学エンボス工程において分解開始剤を使用することもできる。本発明においては、特に酸化亜鉛が好ましい。

以下、次の実施例により本発明をさらに説明する。この実施例においては、様々なペーストをその成分の好ましい割合により示す。

実施例 1

コンパクト塗膜

| | |
|-------------|-------------------|
| Ateval®VNRI | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エボキシ化大豆油 | 35～80kg、好ましくは40kg |

| | |
|-----------|-------------------|
| エポキシ化アマニ油 | 20～46kg、好ましくは25kg |
| 炭酸カルシウム | 20～50kg、好ましくは40kg |
| 二酸化チタン | 5～20kg、好ましくは 5kg |

実施例 2

化学発泡フォーム

| | |
|---------------|--------------------|
| Ateval® VNR 1 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 20～35kg、好ましくは25kg |
| エポキシ化アマニ油 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| 発泡剤混合物 | 2～25kg、好ましくは12kg |
| 炭酸カルシウム | 60～100kg、好ましくは80kg |

実施例 3

透明カバー塗膜

| | |
|---------------|---------------------------------|
| Ateval® VNR 1 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 20～58kg、好ましくは27kg |
| アマニ油 | 2～10kg、好ましくは 3kg |
| ケイ酸 | 2～ 5kg、好ましくは 2kg |
| ポリメタクリル 酸メチル | 1～ 5kg、好ましくは 2kg |
| 硬化促進剤(ドライヤー) | 金属含有量で0.2 ～0.01%、 好ましくは0.1 % |

必要に応じて

| | |
|---------------------------------------------------|-------------------|
| Hoechst Wachs E (モンタンワックス、すなわち モンタン酸のエステル類) | 12～34kg、好ましくは22kg |
|---------------------------------------------------|-------------------|

実施例 4

機械発泡フォーム

| | |
|---------------|-------------------|
| Atcval® VNR 1 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 30～43kg、好ましくは35kg |
| エポキシ化アマニ油 | 15～27kg、好ましくは20kg |

| | |
|--------|-------------------|
| 気泡安定剤 | 1.5 ～3kg、好ましくは2kg |
| 二酸化チタン | 1～ 5kg、好ましくは 2kg |

このペーストの場合、床仕上げ材用ウェブの製造時に、反応時間（反応時間および発泡時間）を2～12分とし、温度は140℃～200℃、好ましくは170℃～190℃とする。ウェブを冷却すれば、乾燥していること、かつ不粘着性であることが認められるので、そのままサイジング工程および包装工程に供給することができる。

本発明の積層体の例：

| | |
|------------|-----------------------|
| 支体 | 60 g/m ² |
| 下塗膜 | 400 g/m ² |
| 化学発泡フォーム塗膜 | 550 g/m ² |
| カバー塗膜 | 400 g/m ² |
| 裏面塗膜 | 1200 g/m ² |

図1は本発明の多層平面構造物の例を示す。ここでは必須層を「*」で示す。

上記の値では歪みが±25%である通常の床仕上げ材が挙げられる。床仕上げ材の厚さは通常、1.1mm～3mm、好ましくは約2mmとされる。

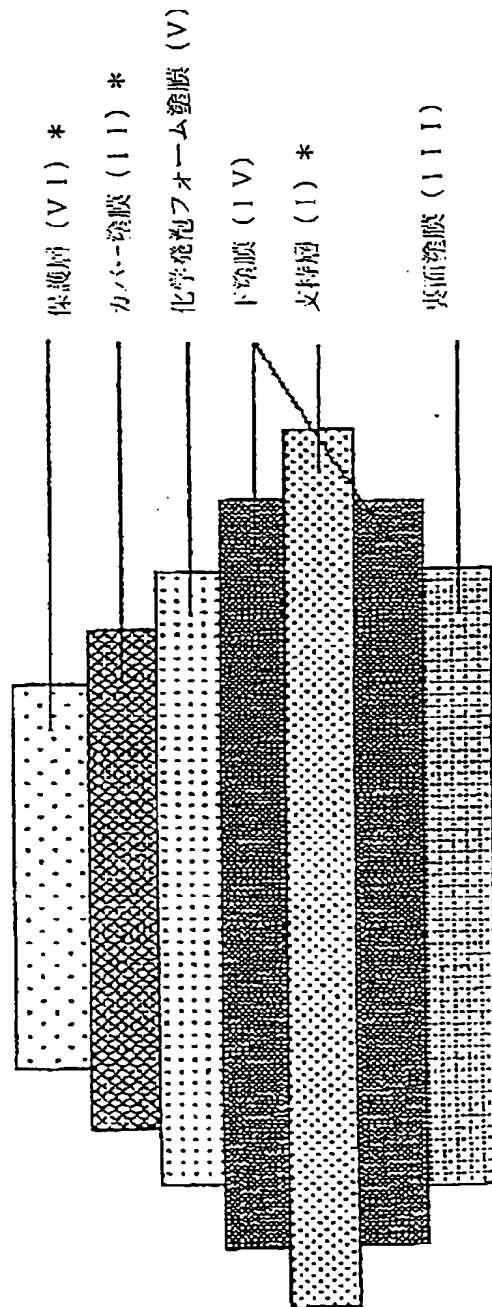
しかし、足音を抑制する優れた性能が求められる場合には、フォーム層を特に厚くすれば良い。フォーム塗膜を有する複合床仕上げ材に使用するフォーム塗膜の厚さとして、0.3mmが挙げられ、これを架橋させ発泡させれば、厚さが約0.9mmのフォーム層が得られる。本発明においては、例えば全体の厚さを2mmに維持するように、この層を更に厚くし、他の層の厚さをその分だけ減らすこともできる。

表面に模様又は付加構造を付与する方法として、機械的エンボス処理、化学的エンボス処理、スクリーン印刷（rotoscreening）を採用することができる。

本発明において、カバー塗膜は充填剤を全く、または実質的に全く含有しない

ように形成する。これにより、透明なカバー塗膜が得られるので、カバー塗膜の塗布に先立ってその下の層に対して印刷することができ、その後この透明なカバー塗膜を通常の仕上げ材製造システムにより形成することができる。

【図1】



* 本発明の実施例により必須とされる層

図1

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年10月29日

【補正内容】

請求の範囲

1. 少なくとも1枚の通常の支持層（I）；少なくとも1枚の透明なカバー塗膜（II）；必要に応じて支持層（I）の下に設けた、化学的または機械的に発泡させたフォーム層からなる裏面塗膜（III）；必要に応じて支持層（I）とカバー塗膜（II）との間に、又は支持層（I）と裏面塗膜（III）との間に設けた下塗膜（IV）からなり、上記塗膜（II）、（III）、（IV）は次の成分の組み合わせ：

（a） $C_8 \sim C_{22}$ の不飽和脂肪酸と炭素原子2～6個を有する多価の脂肪族アルコールからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

（b）ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α 、 β の位置に二重結合を有するサブエステル；

（c）必要に応じて疎水性付与剤；

（d）必要に応じて充填剤、顔料、発泡剤および助剤からなる群から選択されるその他の添加剤

から製造される平面構造物であって、成分（a）と成分（b）を0.6：1～1：1.4の重量比で使用し、また、上記カバー塗膜の塗料はエポキシ化油と半エステルに対してドライヤーを金属含有量で0.2～0.01%含有する平面構造物。

2. 化学的に発泡させたフォーム層（V）を上記カバー塗膜（II）の下に形成することを特徴とする請求項1に記載の平面構造物。

3. ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタンおよびその混合物からなる群から選択される重合体又は共重合体からなる不飽和硬化性ラッカー系システムからなる保護層（VI）をカバー塗膜（II）の上に形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の平面構造物。

4. 成分 (b) におけるポリカルボン酸類は炭素原子を2～10個有することを特徴とする請求項1に記載の平面構造物。

5. ポリカルボン酸はジカルボン酸であることを特徴とする請求項4に記載の平面構造物。

6. ジカルボン酸はイタコン酸、マレイン酸、フマル酸、その無水物及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の平面構造物。

7. カバー塗膜 (II) の塗料はエポキシ化油と半エステルとの混合物に対して疎水性付与剤を12～34重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

8. カバー塗膜の塗料における充填剤含有率は2重量%以下であることを特徴とする請求項1～7に記載の平面構造物。

9. コンパクト塗膜又は下塗膜 (IV) の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を20～50重量%、好ましくは40重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

10. 化学発泡フォーム層 (V) の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を60～100重量%、好ましくは80重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

11. 機械発泡層の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を10重量%以下含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

12. 各塗料は、アクリレート類、ポリメタクリル酸メチル類、アマニ油、硬化促進剤、発泡剤および、ポリオール類、尿素、亜鉛、鉛又はカドミウム系化合物からなる群から選択される分解開始剤からなる群から選択される他の加工助剤を15重量%以下含有することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の平面構造物。

13. 化学発泡フォーム層 (V) の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して発泡剤を15重量%以下含有することを特徴とする請求項1～6, 10, 12の

いずれかに記載の平面構造物。

14. カバー塗膜の塗料はエポキシ化油と半エステルに対してドライヤーを金属含有率で0.1%含有することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の平面構造物。

15. Al, Li, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, CeおよびCoの化合物を単体として又は配合物として含有することを特徴とする請求項14に記載の平面構造物。

16. 白亜、硫酸バリウム、ケイ酸、カオリン、タルクからなる群から選択される無機充填剤、又はのこ屑、コルク屑、ガラス繊維、紡織フィラメント、植物繊維を各塗料に含有させたこと、又は充填剤として加工により各塗料に含有させたことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の平面構造物。

17. 疎水性付与剤としてポリエチレンワックス、Fischer-Tropsch 硬質パラフィン、動物蠟、植物蠟又は鉱蠟を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の平面構造物。

18. 床仕上げ材又はタイルであることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の平面構造物。

【手続補正書】

【提出日】1997年5月16日

【補正内容】

明細書

再生可能な材料からなる平面構造物

本発明は、各請求項に記載の主題に関する。特に、再生可能な材料からなる床仕上げ材やタイルなどの多層平面構造物に関する。本発明の平面構造物は、支持層(I)と、磨耗層などの少なくとも1枚の透明なカバー塗膜を有する。更に、裏面塗膜、また必要に応じて支持層とカバー塗膜との間に、または支持層と裏面塗膜との間に、コンパクト塗膜または下塗膜を形成することができる。また、必要に応じて化学発泡層をカバー塗膜の下に形成することもできる。この化学発泡

層に対しては化学的エンボス加工を行うことができる。

従って、本発明は特に、再生可能な材料を基材とし、軟化剤を含有しない床仕上げ材であって、必要であれば、化学的エンボス加工を行っても良い化学的に又は機械的に発泡させたフォーム層を有する床仕上げ材に関する。

その多様な装飾可能性、耐磨耗特性、低価格、容易な取扱いなどの利点から、PVCプラスチック系床仕上げ材が広い範囲で使用されている。

クッションビニル(CV)系床仕上げ材はPVCプラスチックを材料とし、支持体としての剥離紙又は支持層に対して塗布した後、ゲル化処理を行うことにより製造される。このプラスチックは、PVC粒子、軟化剤、安定剤の他に、通常の助剤および充填剤からなり、これらはゲル化加熱炉の中では焼結してマトリックスを形成する。

また、化学発泡剤の添加により、層を加熱発泡させることもできるが、この場合、所定部分に抑制剤を添加すれば、付加構造が成形できる。

もちろん、一般に知られ、また後記の実施例で説明するように、この床仕上げ材には、機械発泡フォームを使用することもできる。

また、異なる組成を有する複数の層を塗布することにより、極めて広い範囲で特性を調整することもできる。

PVCはその優れた経済性および特性を考慮すれば理想の材料といえるが、揮発性軟化剤および溶剤(VOC)やハロゲン含有化合物を使用しないことやリサイクル性などが要求されてきた環境保護の観点から、PVCおよび軟化剤を含有

しない床仕上げ材を開発する必要がある。

技術的および経済的理由で、現存の製造装置を使用し続けられることも大きな意味がある。

また、模様つけの可能性がある、その1枚または2枚以上がフォーム層である複数の層からなる床仕上げ材が要求されている。

しかし、従来のシステムには、この要求に十分に対応できるものはない。

架橋ポリエチレン(PE)フォームの製造方法として、押し出し機およびシート押し出しダイを使用してポリエチレンとアゾジカルボンアミドとジクメンペル

オキシドを押し出し、フィルム状又はシート状に成形する、フルカワ法と呼ばれる方法が知られている。この方法では、ポリエチレンが液状となるが、架橋剤と発泡剤は分解しないような温度下で押し出しを行う必要がある。

その後、発泡炉を用いてポリエチレンを発泡させるとともに、架橋させる。

しかし、この方法は、経済性が良い床仕上げ材の製造方法ではない。

また、EVAとPEの混合物又はEVA単体に対して、100℃以下の温度下で充填剤、活性化剤、発泡剤、また必要に応じて架橋剤を配合することも知られている。この混合物を粉碎し、成形型に装入した後、発泡剤の分解温度まで加熱することにより、複雑な形を有し、また加熱発泡した部品が得られる。

しかし残念なことに、この方法は寸法の小さい部品にのみ適用できる。

また、軟化剤を含有しないポリウレタンフォームを製造する方法として、空気を圧縮導入して成分を機械的に発泡させる方法も知られている。しかし、発泡を制御できない結果、構造物を成形することができないという問題がある。

ドイツ特許公報第3903669A1には、PVC-CV系床仕上げ材と同様な製造方法で、ポリアクリル酸メチル、軟化剤、通常の充填剤および添加剤からなる床仕上げ材を製造する方法が開示されている。しかし、この方法も床仕上げ材中に含有する軟化剤の割合が高いなどの問題がある。

従来から知られている再生可能な材料を基材とする床仕上げ材として、リノリウムが挙げられる。部分的に複雑で、かつ手間がかかるリノリウムの製造方法は、Ullmanns Enzyklopaedie第12巻(1976年)第22頁以降、又はEncycl.

of Pol. Sci. and Tech. 第一巻(1964年)第403頁以降に記載されている。

その複雑な製造方法から、リノリウムの製造方法および熟成方法の短時間化が試みられてきた。

欧州特許公報第0174042号および第0228116号には、リノリウムを製造する通常システムに適した二成分系システムが開示されているが、このシステムは塗布工程には適していない。

技術的理由で、ドイツ特許公報第2241535A1号に開示されている化合

物も、要求および希望の用途では使用できない。ここでは、クエン酸エステル類などの通常の脂肪族カルボン酸基を有する化合物が架橋剤として使用されるが、これらの化合物では、連運塗布システムにおける短時間加熱時間後では既に不粘着性であるという要求に対応できない。また、クエン酸エステル類、すなわちC₈～C₂₂の鎖を有する長鎖アルコールとクエン酸又はポリクエン酸とのモノアルキルエステルはその製造方法のため、製造費が高くなるという問題もある。

ドイツ特許公報第4 1 3 5 6 6 4 A 1号には、再生可能な材料を基材とし、繊維平面構造物や剥離紙を塗布するために使用される塗料が開示されている。この塗料は次の成分からなる。

(a) C₈～C₂₂の不飽和脂肪酸と炭素原子2～6個を有する多価の脂肪族アルコールとからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

(b) ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α 、 β の位置に二重結合を有するサブエステル；及び

(c) 疎水性付与剤

上記ドイツ特許公報第4 1 3 5 6 6 4 A 1号に記載の実施例では、成分(a)としてのエポキシ化アマニ油(18.1g)と、成分(b)としてのジプロピレングリコールと無水マレイン酸との半エステル(16g)が、0.8:1～1:1.2のモル比で使用される。

上記ドイツ特許公報第4 1 3 5 6 6 4 A 1号には、エポキシ化アマニ油と、無水マレイン酸とジプロピレングリコールとの半エステルの他に、上記二成分に対してカオリン20%およびステアレート類9%を含有する第一層；同じくエポキシ化アマニ油と無水マレイン酸とジプロピレングリコールとの半エステルの他に、上記二成分に対してカオリン23%およびステアレート類8%を含有し、またガラス繊維不織布に積層して圧延した第二層；およびカバー塗膜からなるモノを150℃～180℃で硬化した実施例が開示されている。しかし、その最外表面は極めて粗面で不透明であるという問題がある。また、記載の配合物はその中に

発泡剤が含まれていなく、化学的にも機械的にも発泡させることができない。また、記載の裏面塗膜（実施例2）も高価な剥離紙を使用する複雑な製造方法を必要とし、しかもフォームを含有しないのでクッション作用がない。また、上記床仕上げ材はその表面の汚れにくさが十分でなく、またその硬化特性が劣っていることが認められている。

従って、本発明の目的は、上記問題を克服し、また必要に応じて模様付けのできる層を有する、再生可能な材料からなる優れた平面構造物を提供することにある。また、その少なくとも1枚の層の塗料が化学的または機械的発泡可能で、またその全体を簡単に製造できる多層床仕上げ材を提供することにある。

この目的は、請求項1に記載の平面構造物により達成される。

本発明の好ましい形態はその他の請求項に記載されている。

従って、本発明は、少なくとも1枚の支持層（I）；少なくとも1枚の透明なカバー塗膜（II）；必要に応じて支持層（I）の下に形成した、化学的または機械的に発泡させたフォーム層からなる裏面塗膜（III）；必要に応じて支持層（I）とカバー塗膜（II）との間に、又は支持層（I）と裏面塗膜（III）との間に設けたコンパクト塗膜又は下塗膜（IV）からなる。（II）、（III）、（IV）の層に使用する塗料は次の成分の組み合わせから製造することができる。

（a） $C_8 \sim C_{22}$ の不飽和脂肪酸と炭素原子2～6個を有する多価の脂肪族アルコールからなるエステルをエポキシ化して得られ、1分子中に平均1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

（b）ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1分子中に2個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α 、 β の位置に二重結合を有するサブエステル；

（c）疎水性付与剤

（d）必要に応じて充填剤、顔料、発泡剤および助剤からなる群から選択されるその他の添加剤

なお、成分（a）と成分（b）は0.33：1～3.15：1の重量比、好ましくは0.6：1～1：1.4の重量比で使用する。

すなわち、本発明により、PVCまたは軟化剤を使用せずに、CVと同様な床仕上げ材が得られる。また、驚くべきことに、硬化促進剤（ドライヤー）を使用することにより、平面構造物、すなわち床仕上げ材又はタイルの汚れにくさ及び機械的性質をさらに向上できることが見出された。

また、硬化促進剤（ドライヤー）として、セリウムとコバルトの組み合わせ、またはコバルトとリチウムとカルシウムの組み合わせ、またはマンガンとリチウムとカルシウムの組み合わせを使用すれば良い効果が得られること、すなわち混合物の硬化過程が加速されるとともに、優れた汚れにくさを発揮する本発明の床仕上げ材が得られることが見出された。

本発明の平面構造物、すなわち床仕上げ材又はタイルの製造方法は、上記成分（a）及び（b）を0.33：1～3.15：1、好ましくは0.6：1～1：1.2の重量比で混合し、これに充填剤、カバー塗膜の塗料については必要に応じて疎水性剤15重量%、化学発泡層の塗料については必要に応じて発泡剤、各フォーム塗料については気泡安定剤を混合し、加工してペーストを形成し、このペーストを公知のように加工して多層床仕上げ材を製造する。

ケイ酸を最高2%含有するカバー塗膜を除けば、本発明の平面構造物の塗膜に使用するペーストは大量の充填剤を含有することになる。すなわち、油と半エステルとの混合物に対して充填剤を30～75重量%、好ましくは40重量%～60重量%含有する。うちわけ、コンパクト塗膜には13～74重量%、好ましくは20～45重量%、さらに好ましくは40重量%、化学的発泡フォームには3

9～100重量%、好ましくは60～100重量%、さらに好ましくは64重量%を使用するのに対して、機械的発泡フォーム塗料には少量、好ましくは10重量%未満、例えば1～10重量%、さらに好ましくは5重量%未満使用する。ここにいう重量率は、特に言及しない限り、エポキシ化油と半エステルとの合計量に基づいている。

その下に形成した層に対して印刷ができるように、カバー塗膜は透明なものにすれば良く、これにより、汚れにくさが極めて良く、かつ機械強度が高い印刷平面構造物が得られる。寄木張り模様の多層床仕上げ材、エナメル布、合成皮革、

ガラス用保護層などがその適用例である。

従って、床仕上げ材は、添加剤、特に、白亜、硫酸バリウム、ケイ酸、カオリン、タルクからなる群から選択される無機充填剤を比較的に高い割合で含有し、また、混合物に含有させることができるのこ屑、コルク屑、ガラス粉、紡織フィラメントまたは植物繊維を比較的に高い割合で含有しても良いので、充填材含有量は床仕上げ材全体に対して70重量%以下とすることができるが、フォームを含有しない床仕上げ材の場合には、床仕上げ材全体に対して30～60重量%とすることが好ましく、化学発泡層を有する床仕上げ材の場合には40～60重量%とすることが好ましい。

化学発泡層に使用する塗料に関しては、発泡剤の含有量は、通常の範囲で約25重量%、好ましくは15重量%以下とする。また、他の通常の助剤を約15重量%以下の割合で含有させても良い。

本発明の床仕上げ材は、好ましくは3、4または5層、すなわちコンパクト塗膜、必要に応じての化学発泡層、透明なカバー塗膜、支持層および化学発泡裏面塗膜からなるが、化学発泡フォームに代わって機械発泡フォームを使用することもできる。また、フォームの二種類両方を使用することもできる。化学発泡フォーム層をコンパクト塗膜とカバー塗膜との間に設ける場合、本発明の実施例として化学発泡フォーム層を化学的エンボス加工に供することもできる。このためには、コンパクト塗膜に発泡剤と分解開始剤からなるペーストを塗布するが、分解開始剤としては、ポリオール類、尿素、亜鉛系、鉛系またはカドミウム系化合物

が挙げられ、特に酸化亜鉛が好ましい。これらは、発泡剤の分解温度を下げる作用がある。次に、上記ペースト塗膜を発泡剤の分解温度より低い温度で架橋させる。その後の製造工程においてペースト塗膜に対してグラビア模様をつける。完成した床仕上げ材において濃く発色すべきインキには抑制剤を添加する。この抑制剤は分解開始剤の作用を緩和、または完全に無くし、これにより発泡剤が分解する温度が高くなる。抑制剤としての作用を有する物質としてベンゾトリアゾールの誘導体、無水トリメリト酸などが挙げられる。抑制剤の添加量を変えることにより、浮上がり高さを調整することができる。多層床仕上げ材はアルカリに対

して弱いので、模様をつけたこの化学発泡フォーム層に対して保護層として重合体、共重合体または蠟からなる層を設ければ有利である。共重合体、すなわち不飽和硬化性ラッカー系システムからなる保護層が特に有利である。この不飽和硬化性ラッカー系システムとしては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタンまたはこれらの混合物が挙げられる。また、カルナバ蠟を使用することもできる。この保護層は、カバー塗膜と相溶性のある共重合体を用いて製造すれば良い。

上記のごとく、本発明の床仕上げ材は、相当のPVC系床仕上げ材と同様な製造方法で製造することができる。

特に、この製造方法は連続方法で、CVの製造方法と同様に、異なるペーストを連続的に用いて床仕上げ材の全体構造を形成していく。上記のようにこの方法では発泡工程、特に化学発泡工程を含んでも良く、また印刷可能な床仕上げ材が得られる。

成分(a)は不飽和天然脂又は油をエポキシ化したもので、成分(b)はポリカルボン酸、例えば二重結合を有するものと、鎖がエチレンオキシド基を2~10個有するポリエチレングリコールとのサブエステルで、遊離カルボン酸基を有する。本発明の別実施例において成分(b)としてポリカルボン酸とポリエーテルポリオールとのサブエステルを使用することができる。これらは、1分子中に遊離カルボン酸基を有し、また遊離カルボン酸基に対して α 、 β の位置に二重結合を有する。

好ましい成分(b)として、ポリカルボン酸類とポリテトラメチレングリコールエーテル類とのサブエステル、又はポリカルボン酸類と鎖長が2~10のポリイソブチレングリコール類とのサブエステルが挙げられる。

成分(b)におけるポリカルボン酸類として、特にマレイン酸又は無水マレイン酸又はイタコン酸が挙げられる。

床仕上げ材の製造方法の一例として、各成分を混合してペーストを形成し、塗付装置を用いて適当の厚さでウェブに塗布し、必要に応じて発泡させた後、公知の方法で硬化させる方法が挙げられる。また、発泡剤を含有する層と発泡剤を含

有しない層を一体にしてウェブを形成した後、同時に又は連続的に発泡させ、硬化させることもできる。

成分(b)の特に好ましい例として、ドイツのTh. Boehme KG社(Geretsried)製のサブエステルで、Ateval®VNRIの商標で市販され

ている2-ブテンジカルボン酸-オキソ-ビス(メチル-2,1-エタンジイル)エステルが挙げられる。

また、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリレート類を本発明の範囲において助剤として使用することができる。これらは、磨耗層、すなわちカバー塗膜とUVラッカーとの密着性を向上させるために、磨耗層に含有させる。また、助剤としてアマニ油を1~16重量%、好ましくは1~10重量%でカバー塗膜に含有させることもできる。

本発明における発泡剤として、アゾジカルボン酸アミド類、またはスルホヒドラジド類を1~5%使用することができるが、特に発泡剤を3重量%使用することが好ましい。上述のように、発泡剤の分解温度を低下させるために、化学エンボス工程において分解開始剤を使用することもできる。本発明においては、特に酸化亜鉛が好ましい。

以下、次の実施例により本発明をさらに説明する。この実施例においては、様々なペーストをその成分の好ましい割合により示す。

実施例 1

コンパクト塗膜

| | |
|-------------|-------------------|
| Ateval®VNRI | 40~60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 35~80kg、好ましくは40kg |
| エポキシ化アマニ油 | 20~46kg、好ましくは25kg |
| 炭酸カルシウム | 20~50kg、好ましくは40kg |
| 二酸化チタン | 5~20kg、好ましくは5kg |

実施例 2

化学発泡フォーム

| | |
|---------------|--------------------|
| Ateval® VNR 1 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 20～35kg、好ましくは25kg |
| エポキシ化アマニ油 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| 発泡剤混合物 | 2～25kg、好ましくは12kg |
| 炭酸カルシウム | 60～100kg、好ましくは80kg |

実施例 3

透明カバー塗膜

| | |
|---------------|---------------------------------|
| Ateval® VNR 1 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 20～58kg、好ましくは27kg |
| アマニ油 | 2～10kg、好ましくは 3kg |
| ケイ酸 | 2～ 5kg、好ましくは 2kg |
| ポリメタクリル 酸メチル | 1～ 5kg、好ましくは 2kg |
| 硬化促進剤(ドライヤー) | 金属含有量で0.2 ～0.01%、 好ましくは0.1 % |

必要に応じて

| | |
|---------------------------------------------------|-------------------|
| Hoechst Wachs E (モンタンワックス、すなわち モンタン酸のエステル類) | 12～34kg、好ましくは22kg |
|---------------------------------------------------|-------------------|

実施例 4

機械発泡フォーム

| | |
|---------------|-------------------|
| Ateval® VNR 1 | 40～60kg、好ましくは50kg |
| エポキシ化大豆油 | 30～43kg、好ましくは35kg |
| エポキシ化アマニ油 | 15～27kg、好ましくは20kg |
| 気泡安定剤 | 1.5 ～3kg、好ましくは2kg |
| 二酸化チタン | 1～ 5kg、好ましくは 2kg |

このペーストの場合、床仕上げ材用ウェブの製造時に、反応時間（反応時間および発泡時間）を2～12分とし、温度は140℃～200℃、好ましくは170℃～190℃とする。ウェブを冷却すれば、乾燥していること、かつ不粘着性であることが認められるので、そのままサイジング工程および包装工程に供給す

ることができる。

本発明の積層体の例：

| | |
|------------|-----------------------|
| 支体 | 60 g/m ² |
| 下塗膜 | 400 g/m ² |
| 化学発泡フォーム塗膜 | 550 g/m ² |
| カバー塗膜 | 400 g/m ² |
| 裏面塗膜 | 1200 g/m ² |

図1は本発明の多層平面構造物の例を示す。ここでは必須層を「*」で示す。

上記の値では歪みが±25%である通常の床仕上げ材が挙げられる。床仕上げ材の厚さは通常、1.1mm～3mm、好ましくは約2mmとされる。

しかし、足音を抑制する優れた性能が求められる場合には、フォーム層を特に厚くすれば良い。フォーム塗膜を有する複合床仕上げ材に使用するフォーム塗膜の厚さとして、0.3mmが挙げられ、これを架橋させ発泡させれば、厚さが約0.9mmのフォーム層が得られる。本発明においては、例えば全体の厚さを2mmに維持するように、この層を更に厚くし、他の層の厚さをその分だけ減らすこともできる。

表面に模様又は付加構造を付与する方法として、機械的エンボス処理、化学的エンボス処理、スクリーン印刷 (rotoscreening) を採用することができる。

本発明において、カバー塗膜は充填剤を全く、または実質的に全く含有しないように形成する。これにより、透明なカバー塗膜が得られるので、カバー塗膜の

塗布に先立ってその下の層に対して印刷することができ、その後この透明なカバー塗膜を通常の仕上げ材製造システムにより形成することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも1枚の支持層 (I) ; 少なくとも1枚の透明なカバー塗膜 (II) ; 必要に応じて支持層 (I) の下に設けた、化学的または機械的に発泡させたフォーム層からなる裏面塗膜 (III) ; 必要に応じて支持層 (I) とカバー塗膜 (II) との間に、又は支持層 (I) と裏面塗膜 (III) との間に設けたコンパク

ト塗膜又は下塗膜 (IV) からなり、上記塗膜 (II) , (III) , (IV) は次の成分の組み合わせ：

(a) $C_8 \sim C_{22}$ の不飽和脂肪酸と炭素原子 2 ～ 6 個を有する多価の脂肪族アルコールからなるエステルをエポキシ化して得られ、1 分子中に平均 1 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化エステル；

(b) ポリカルボン酸類とポリエーテルポリオール類からなり、1 分子中に 2 個以上の遊離カルボン酸基を有するとともに、遊離カルボン酸に対して α , β の位置に二重結合を有するサブエステル；

(c) 必要に応じて疎水性付与剤；

(d) 必要に応じて充填剤、顔料、発泡剤および助剤からなる群から選択されるその他の添加剤

から製造される平面構造物であって、成分 (a) と成分 (b) を 0.33 : 1 ～ 3.15 : 1 の重量比で使用し、またカバー塗膜の塗料はエポキシ化油と半エステルに対してドライヤーを金属含有量で 0.2 ～ 0.01 % 含有する平面構造物。

2. 上記成分 (a) および成分 (b) を 0.6 : 1 ～ 1 : 1.4 の重量比で使用することを特徴とする請求項 1 に記載の平面構造物。

3. 化学的エンボス加工に供される化学発泡フォーム塗膜 (V) を上記カバー塗膜 (II) の下に形成することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平面構造物。

4. ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタンおよびその混合物からなる群から選択される重合体又は共重合体からなる不飽和硬化性ラッカー系システムからなる保護層 (VI) をカバー塗膜 (II) の上に形成することを特徴と

する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の平面構造物。

5. 成分 (b) におけるポリカルボン酸類は炭素原子を 2 ～ 10 個有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平面構造物。

6. ポリカルボン酸はジカルボン酸であることを特徴とする請求項 5 に記載の平面構造物。

7. ジカルボン酸はイタコン酸、マレイン酸、フマル酸、その無水物及びその混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

8. カバー塗膜(II)の塗料はエポキシ化油と半エステルとの混合物に対して疎水性付与剤を10～57重量%含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の平面構造物。

9. カバー塗膜(II)の塗料はエポキシ化油と半エステルとの混合物に対して疎水性付与剤を12～34重量%含有することを特徴とする請求項8に記載の平面構造物。

10. カバー塗膜の塗料における充填剤含有率は8重量%以下であることを特徴とする請求項1～9に記載の平面構造物。

11. カバー塗膜の塗料における充填剤含有率は2重量%以下であることを特徴とする請求項1～9に記載の平面構造物。

12. コンパクト塗膜又は下塗膜(IV)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を13～74重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

13. コンパクト塗膜又は下塗膜(IV)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を20～50重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の平面構造物。

14. 化学発泡フォーム層(V)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を39～100重量%含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の平面構造物。

15. 化学発泡フォーム層(V)の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を60～100重量%含有することを特徴とする請求項14に記載の平面構造物。

16. 機械発泡層の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して充填剤を10重量%以下含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の平面構造物。

17. 各塗料は、アクリレート類、ポリメタクリル酸メチル類、アマニ油、硬化促進剤、発泡剤および分解開始剤からなる群から選択される他の加工助剤を15重量%以下含有することを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の平面構造物。

18. 化学発泡フォーム層（V）の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して発泡剤を25重量%以下含有することを特徴とする請求項1～7, 14, 15, 17のいずれかに記載の平面構造物。

19. 化学発泡フォーム層（V）の塗料は、エポキシ化油と半エステルに対して発泡剤を15重量%以下含有することを特徴とする請求項18に記載の平面構造物。

20. カバー塗膜の塗料はエポキシ化油と半エステルに対してドライヤーを金属含有量で0.2～0.01%、特には0.1%含有することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の平面構造物。

21. Al, Li, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, CeおよびCoの化合物を単体として又は配合物として含有することを特徴とする請求項20に記載の平面構造物。

22. 白亜、硫酸バリウム、ケイ酸、カオリン、タルクからなる群から選択される無機充填剤、又はのこ屑、コルク屑、ガラス繊維、紡織フィラメント、植物繊維を各塗料に含有させたこと、又は充填剤として加工により各塗料に含有させたことを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の平面構造物。

23. 疎水性付与剤としてポリエチレンワックス、Fischer-Tropsch 硬質パラフィン、動物蠟、植物蠟又は鉱蠟を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の平面構造物。

24. 床仕上げ材又はタイルであることを特徴とする請求項1～23のいずれかに記載の平面構造物。

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/EP 95/04496 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D163/08 B32B27/38 832B5/32 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D 832B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | EP,A,0 539 916 (DR. TH. BÖHME KG CHEN. FABRIK GMBH & CO.) 5 May 1993 see page 2, line 1-50; claims 1-5,10,11; examples 2,3 | 1-18 |
| Y | & DE,A,41 35 664 cited in the application | 1-18 |
| Y | DE,A,39 03 669 (PEGULAN - WERKE AG) 12 July 1990 cited in the application see page 3, line 30 - page 4, line 45; claims 4-8; examples 1-4 | 1-18 |
| A | DE,A,14 94 405 (ASHLAND OIL AND REFINING CO.) 19 March 1970 see page 6, line 1 - page 9, paragraph 1; claims 1-3,6-8; table 1 see page 11, line 23 - page 15 | 1,8,9 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 11 April 1996 | | Date of mailing of the international search report 19.04.96 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Derz. T |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 95/04496

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | US,A,5 082 708 (KAUFFMAN ET AL.) 21 January 1992 see claims 43-45; figures 7-10 | 13,18 |
| A | US,A,3 819 438 (WITMAN) 25 June 1974 see claims 1-6; figures 1,2 | 2,3,18 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP 95/04496

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------|
| EP-A-539916 | 05-05-93 | DE-A- 4135664 | 06-05-93 |
| DE-A-3903669 | 12-07-90 | DE-D- 59005146 EP-A- 0381971 | 05-05-94 16-08-90 |
| DE-A-1494405 | 19-03-70 | GB-A- 1101380 NL-A- 6413661 | 26-05-66 |
| US-A-5082708 | 21-01-92 | NONE | |
| US-A-3819438 | 25-06-74 | US-A- 3870591 | 11-03-75 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AM, AU, BG, BR, BY, CA, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TM, UA, US, UZ

(72)発明者 バオムガルトナー, ズザンネ
ドイツ, デエー71640 ルドヴィクスブルク, アーレネルシュトラッセ 5

(72)発明者 カストル, ベルント
ドイツ, デエー74321 ビーティクハイム-ビッシンゲン, ネルケンヴェク 18

(72)発明者 マオラー, フランク
ドイツ, デエー71640 ルドヴィクスブルク, アーレネルシュトラッセ 5

【要約の続き】

で使用される。